

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001002468 A**

(43) Date of publication of application: **09.01.01**

(51) Int. Cl

**C04B 35/46
H01L 41/187**

(21) Application number: **11173823**

(22) Date of filing: **21.06.99**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **HIROSE MASAKAZU
OKA HITOSHI
TSUKADA GAKUO**

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To heighten Curie point of a ceramic and to improve piezoelectric characteristics of the ceramic, especially Qmax without incorporating lead by constituting the ceramic, with a bismuth layered compound having SrBi₄Ti₄O₁₅ type crystal and specifying the axis ratio c/a of its crystal lattice.

SOLUTION: A piezoelectric ceramic is constituted of a bismuth layered compound having SrBi₄Ti₄O₁₅ type crystal, wherein the axis ratio of the crystal lattice is controlled so that a=b and the value of c/a is in the range of 7.49 to 7.67, preferably 7.49 to 7.54. This

piezoelectric ceramic is produced by mixing powders of compounds, being starting materials, of oxides, or carbonates, hydroxides, oxalates or nitrates, each being converted into an oxide by firing, so that a prescribed composition is obtained, then granulating the mixture together with a binder such as PVA, press forming, then debinding the formed body, further sintering the resulting formed body at 1,150 to 1,300°C and finally subjecting the sintered body to polarization treatment at about 150 to 300°C. Thereby, a piezoelectric ceramic having high Curie point of ³ about 450°C and Qmax of ³ about 20 can be obtained.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2468

(P2001-2468A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/187

識別記号

F I
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/18

マーク*(参考)
J 4 G 0 3 1
1 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-173823

(22)出願日 平成11年6月21日(1999.6.21)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 廣瀬 正和
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 岡 均
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100095463
弁理士 米田 潤三 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電セラミックス

(57)【要約】

【課題】 鉛を含有せず、キュリ一点が高く、かつ、優
れた圧電特性、特に大きなQ_{max}を有する圧電セラミッ
クスを提供する。

【解決手段】 圧電セラミックスを、SrBi_{1-x}Ti_xO₃型結晶を有するビスマス層状化合物であって、結晶格子の軸比c/aが7.46～7.67の範囲内にあるも
のとする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $SrBi_xTi_{1-x}O_3$ 型結晶を有するビスマス層状化合物であり、結晶格子の軸比 c/a が $7.49 \sim 7.67$ の範囲内にあることを特徴とする圧電セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電セラミックスに係り、特にビスマス層状化合物からなり、レゾネータ、高温用センサ等の分野に使用できる圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミックスは、レゾネータやフィルター等の電子機器分野だけではなく、センサやアクチュエータといった電荷や変位を利用する製品等で幅広く使われている。

【0003】従来の圧電セラミックスは、正方晶系あるいは菱面晶系のチタン酸ジルコン酸鉛 ($PbZrO_3 - PbTiO_3$ 固溶体、以下 PZT とする) や、正方晶系のチタン酸鉛 ($PbTiO_3$ 、以下 PT とする) といったペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的であった。これらの材料は、副成分を添加することにより、種々の圧電特性を有するものが得られている。

【0004】しかし、このような PZT 系、PT 系の圧電セラミックスは、キュリー点が $200 \sim 400^\circ C$ 程度のものが多く、それ以上の温度では常誘電体となり圧電性が消失してしまうため、例えば、原子炉制御用センサ等の高温での用途には適用できないものであった。また、上記の PZT 系、PT 系の圧電セラミックスは、酸化鉛 (PbO) を $60 \sim 70$ 重量%程度含有しているため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましいものではなかった。

【0005】このため、キュリー点が高く、かつ、酸化鉛を全く含有しない圧電セラミックスが要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような要望に応え、鉛を全く含有しない圧電セラミックスとして、同じくペロブスカイト構造の $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - xNaNbO_3$ 固溶体が開示されている(特開平9-100156号)。しかし、この圧電セラミックスは、キュリー点が $370^\circ C$ 以下であるため、原子炉制御用センサ等の高温での用途には適用できないという問題があった。

【0007】また、キュリー点が $400^\circ C$ 以上で鉛を含有しない圧電セラミックスとして、ビスマス層状化合物が知られている。このビスマス層状化合物は、その高いキュリー点のため、一度分極処理を行えば熱的には安定であり、高温用センサとしては十分な特性が得られる。しかし、分極自体が困難であるため、分極が不充分とな

2

りやすく、電子機器用の満足な圧電特性が得難いという問題があった。

【0008】一方、レゾネータの場合、インダクターとして使われるため、圧電特性の中で重要な特性の一つである Q_m (機械的品質係数)、あるいは、共振周波数と反共振周波数の間での Q_{max} ($Q = \tan\theta$ の最大値、 θ : 位相) が大きい圧電セラミックスが必要である。しかし、ビスマス層状化合物からなる圧電セラミックスでは、レゾネータに適用可能な十分な圧電特性を備えたものは未だ報告されていない。

【0009】本発明は、上述のような実情に鑑みてなされたものであり、鉛を含有せず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性、特に大きな Q_{max} を有する圧電セラミックスを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため、本発明は $SrBi_xTi_{1-x}O_3$ 型結晶を有するビスマス層状化合物であり、結晶格子の軸比 c/a が $7.49 \sim 7.67$ の範囲内にある構成とした。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】本発明の圧電セラミックスは、 $SrBi_xTi_{1-x}O_3$ 型結晶を有するビスマス層状化合物であり、結晶格子の軸比 c/a が $7.49 \sim 7.67$ 、好ましくは $7.49 \sim 7.54$ の範囲内にあるものとする。軸比 c/a の下限を 7.49 に設定したのは、これ未満の焼結体は得られていないからである。また、軸比 c/a が 7.67 を超えると、 Q_{max} が 20 未満、キュリー点が $450^\circ C$ 未満となり、好ましくない。

【0013】ここで、本発明における軸比 c/a の求め方について説明する。 $SrBi_xTi_{1-x}O_3$ は ASTM カードによると斜方晶系(orthorhombic)に属し、 a 軸の長さ $\neq b$ 軸の長さであるが、 a 軸の長さと b 軸の長さはほとんど等しく、擬正方晶系(pseudo-tetragonal)と考えても特に差しつかえない。後述する実施例においても示されるように、実際に X 線回折パターンを測定した場合、(020) と (200) のピークが重なっていることから、このようにみなしてもよいと考えられる。このように、本発明では a 軸の長さ = b 軸の長さとし、X 線回折分析により格子定数を測定し、 a 軸の長さを (200) のピークより、 c 軸の長さを (008) のピークより、それぞれ下記の式を用いて算出し、軸比 c/a を計算する。

$$d_{(hkl)} = a / \{ h^2 + k^2 + l^2 (a^2/c^2) \}^{1/2}$$

【0014】本発明の圧電セラミックスは、結晶格子の軸比 c/a が上記の範囲を満足していれば、結晶中に副成分として La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er 等のランタノイドの少なくとも 1 種を含有してもよい。また、不純物あるいは微量添加物とし

3
て、Mn、Ba、Ca、Zr、Sn、Mo、W、Y、Zn、Sb、Si、Nb、Ta等が含有されてもよく、この場合の含有量は、これらの酸化物換算で全体の1重量%以下が好ましい。

【0015】本発明の圧電セラミックスは、上述のようにSrBi_{1-x}Ti_xO₃型結晶を有するビスマス層状化合物であるが、結晶格子の軸比c/aが上記の範囲内にあれば、Tiに対するSrやBiの比率、あるいは、Tiに対するランタノイド等の副成分+Srの比率が、化学量論組成からはずれていてもよい。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥等に応じて変化してもよい。

【0016】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状であり、その平均粒径は特に限定されず、例えば、長軸方向において、1～10μm、好ましくは3～5μm程度である。

【0017】上述のような本発明の圧電セラミックスは、450°C以上の高いキュリー点をもち、かつ、20以上の大きなQ_{max}を有しているので、レゾネータや高温センサ等に適用可能であり、かつ、鉛を含有しないので、環境保全の点でも安心である。

【0018】次に、本発明の圧電セラミックスの製造の一例を説明する。まず、出発物質として、酸化物、または、焼成によって酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シウ酸塩、硝酸塩等、具体的には炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ランタン(La₂O₃)等のランタノイドの酸化物等の粉末原料をボールミル等により湿式混合する。

【0019】この混合物を乾燥した後、750～1000°C程度で1～3時間程度仮焼成し、得られた仮焼成物をスラリー化してボールミル等で湿式粉碎し、乾燥後、必要に応じてポリビニルアルコール(PVA)等のバインダを添加して造粒する。その後、この造粒粉をプレス成形(加重2000～3000kgf/cm²)して成形体を得る。

【0020】次に、上記の成形体に1150～1300°C程度で2～4時間の本焼成を行い、この焼結体に150～300°Cのシリコンオイルバス中で分極処理(5～15MV/mmの電界を1～10分間印加)を施して圧電セラミックスを得る。本焼成は、大気中で行ってもよく、また、大気よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気中、あるいは、酸素雰囲気中で行ってもよい。尚、PVA等のバインダを使用する場合、本焼成の前に熱処理を行ってバインダを揮発させることが好ましい。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0022】まず、出発物質として、酸化ビスマス(Bi₂O₃)、酸化チタン(TiO₂)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化ランタン(La₂O₃)、酸化ガドリニウム(Gd₂O₃)、酸化プラセオジウム(Pr₆O₁₁)、酸化ディスプロジウム(Dy₂O₃)、酸化ホルミウム(Ho₂O₃)、酸化エルビウム(Er₂O₃)、酸化セリウム(CeO₂)、および、炭酸マンガン(MnCO₃)の各粉末原料を準備し、下記の表1に示される組成となるように秤量し、それぞれ純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合(約15時間)を行った。

10 【0023】得られた各混合物を十分に乾燥させた後、プレス成形を施し750～900°Cで2時間の仮焼成を行った。仮焼成後、得られた仮焼成物を上記のボールミルを用いて湿式粉碎し、乾燥した後にバインダとしてポリビニルアルコール(PVA)を適量添加して造粒した。

【0024】次いで、この造粒粉を一軸プレス成形機を用いて2000～3000kgf/cm²の加重で、縦20mm、横20mm、厚み約1.5mmの薄板状に成形した。

20 【0025】次に、上記の成形体に熱処理を行ってバインダを揮発させた後、1150～1300°C程度で2～4時間の本焼成(大気中)を行って焼結体を得た。次いで、この焼結体を厚みが約0.5mmの平行平板となるまで研磨した後、縦6mm、横6mmとなるように切断して、両面に真空蒸着法により銀電極を形成した。次に、150～300°Cのシリコンオイルバス中で5～15MV/mmの電界を1～10分間印加して分極処理を施し、圧電セラミックスのサンプル1～31を得た。

【0026】上述のように作製した各サンプルについて、格子定数と軸比c/a、Q_{max}、Q_m(機械的品質係数)を測定し、下記の表1に示した。また、副成分としてLaを含有するNo.1～8のサンプル(Sr_{1-x}La_x)Bi₁Ti_xO₃(0≤x≤0.5)のX線回折パターンを図1に示した。

30 【0027】格子定数と軸比c/aの測定方法
各サンプルをメノウ乳鉢で細かく粉碎し、X線回折分析により格子定数を測定し、a軸の長さを(200)のピークより、c軸の長さを(008)のピークより、それぞれ下記の式を用いて算出し、軸比c/aを計算した。

$$d_{hkl} = a / \{ h^2 + k^2 + l^2 (a^2/c^2) \}^{1/2}$$

40 【0028】Q_{max}の測定方法
ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザーHP4194Aを用いて測定した。Q_{max}は共振周波数と反共振周波数の間でのQ (=tanθ、θ:位相) の最大値を表し、レゾネータとしての低電圧発振に寄与するものであり、20以上であることが要求される。

【0029】Q_mの測定方法
ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザーHP4194Aを用いて測定した。

50 【0030】

【表1】

正電セラミックス サンプルNo.	組成					格子定数			Qm
	S ^r (mol)	置換物 (mol)	B ⁱ (mol)	T ⁱ (mol)	添加物 種類 (wt%)	a = b (Å)	c (Å)	軸比c/a	
1	1	-	4	4	-	5. 430	40. 74	7. 502	32. 5
2	0. 97	La 0. 03	4	4	-	5. 427	40. 72	7. 502	29. 6
3	0. 95	La 0. 05	4	4	-	5. 419	40. 62	7. 496	33. 8
4	0. 9	La 0. 1	4	4	-	5. 429	40. 76	7. 508	38. 5
5	0. 85	La 0. 15	4	4	-	5. 421	40. 74	7. 515	31. 0
6	0. 8	La 0. 2	4	4	-	5. 419	40. 69	7. 509	21. 0
7	0. 7	La 0. 3	4	4	-	5. 410	40. 78	7. 535	23. 8
8 *	0. 5	La 0. 5	4	4	-	5. 418	41. 96	7. 745	3. 6
9	0. 9	La 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 01	5. 429	40. 74	7. 504
10	0. 9	La 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 03	5. 429	40. 76	7. 508
11	0. 9	La 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 1	5. 419	40. 67	7. 505
12	0. 9	La 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 5	5. 423	40. 69	7. 504
13	0. 9	La 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 7	5. 432	40. 85	7. 521
14	0. 95	La 0. 05	4	4	MnCO ₃	0. 5	5. 435	40. 85	7. 516
15	0. 85	La 0. 15	4	4	MnCO ₃	0. 5	5. 428	40. 78	7. 513
16	0. 9	Ce 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 5	5. 440	40. 97	7. 531
17	0. 9	Pr 0. 1	4	4	MnCO ₃	0. 5	5. 429	40. 79	7. 513

*印のサンプルは比較例を表す

【0031】

【表2】

表1 つづき

圧電セラミックス サンプルNo.	Sr (mol)	組成				格子定数			Q _{max}	Q _m
		置換物 (mol)	置換量 (mol)	Ti (mol)	添加物 種類 (wt%)	a = b (Å)	c (Å)	軸比c/a		
18	0. 9	Sr	0. 1	4	—	5. 426	4. 0. 76	7. 512	30. 2	2854
19	0. 8	Sr	0. 2	4	—	6. 416	4. 0. 79	7. 530	30. 0	6034
20	0. 7	Sr	0. 3	4	—	5. 421	4. 1. 54	7. 664	20. 4	2173
21 *	0. 6	Sr	0. 4	4	—	5. 419	4. 2. 0. 3	7. 756	9. 6	2069
22	0. 9	Sr	0. 1	4	MnCO ₃	0. 5	5. 438	4. 0. 99	7. 538	52. 1
23	0. 9	Gd	0. 1	4	—	5. 423	4. 0. 72	7. 508	34. 7	3905
24 *	0. 7	Gd	0. 3	4	—	5. 408	4. 1. 69	7. 708	6. 5	535
25	0. 9	Gd	0. 1	4	MnCO ₃	0. 5	5. 424	4. 0. 80	7. 523	61. 5
26	0. 9	Dy	0. 1	4	—	5. 432	4. 0. 97	7. 543	35. 6	6164
27	0. 9	Dy	0. 1	4	MnCO ₃	0. 5	5. 424	4. 0. 83	7. 528	55. 8
28	0. 9	Ho	0. 1	4	—	5. 429	4. 0. 90	7. 534	31. 2	3933
29	0. 9	Ho	0. 1	4	MnCO ₃	0. 5	5. 424	4. 0. 81	7. 523	53. 1
30	0. 9	Er	0. 1	4	—	5. 423	4. 0. 81	7. 526	36. 8	1528
31	0. 9	Er	0. 1	4	MnCO ₃	0. 5	5. 433	4. 0. 92	7. 532	44. 8
										8352

*印のサンプルは比較例を表す

表1に示されるように、結晶格子の軸比c/aが7. 4 9~7. 67の範囲内にあるSrBi_xTi_{1-x}O₃型結晶の圧電セラミックスは、副成分（ランタノイド）の種類、微量添加物（Mn）の有無に関係なく、20以上のQ_{max}をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点（ヒューレットパッカード社製LCRメータHP4394Aと電気炉を用いて測定）は、いずれも450°C以上であった。

【0032】また、図1に示されるように、X線回折パ

ターンの(008)ピークは、副成分のLaの置換量がx=0. 3で新たなピークを生じ、x=0. 5では完全に低角側にピークがシフトしている。このような(008)ピークのシフトは、表1に示す軸比c/aが7. 67を超えることによる圧電特性の低下と一致している。

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によればSrBi_xTi_{1-x}O₃型結晶を有するビスマス層状化合物であって、結晶格子の軸比c/aが7. 49~7. 67の

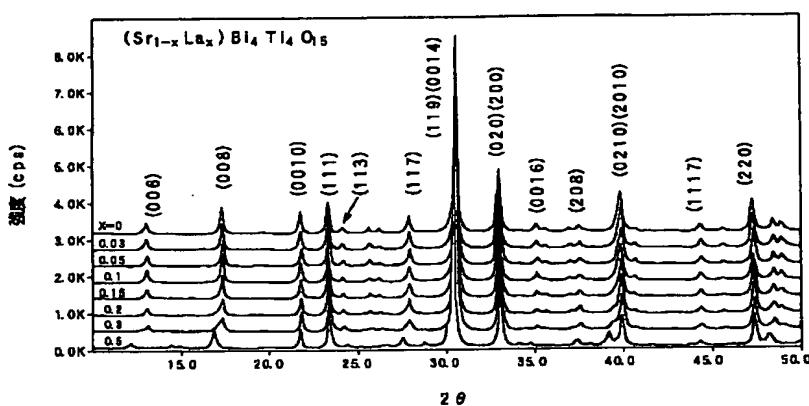
範囲内にあるものを圧電セラミックスとするので、鉛を含有せず、450°C以上の高いキュリーポイントをもち、かつ、20以上の大さなQmaxを有して圧電特性に優れた圧電セラミックスが可能となる。

*

*【図面の簡単な説明】

【図1】実施例におけるLaを含有するサンプルのX線回折パターンを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 塚田 岳夫
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA05 AA07 AA09 AA11 AA19
AA35 BA10 CA01 CA03